

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-125515

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

---

(51)Int.Cl.

G23C 2/06

G23C 2/28

G23C 2/40

---

(21)Application number : 03-317366

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 06.11.1991

(72)Inventor : FUJII SHIRO  
TAIRA TAKETOSHI

---

**(54) MANUFACTURE OF HOT-DIP ZN-AL PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN APPEARANCE, SECULAR BLACKENING RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hot-dip Zn-Al plated steel sheet excellent in appearance, secular blackening resistance and workability and its manufacturing method.

CONSTITUTION: In a continuous galvanizing line, the steel sheet to be plated is plated by using a plating bath of 410 to 470° C having a compsn. constituted of, by weight, 3 to 10% Al, 0.01 to 1% Ti and the balance Zn. After that, at the time of cooling the above steel sheet, its cooling rate is regulated to 15 to 100° C/sec in a process in which the sheet temp. reduces from 400 to 380° C, by which the hot-dip Zn-Al plated steel sheet excellent in appearance, secular blackening resistance and workability can be manufactured.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125515

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C23C	2/06			
	2/28			
	2/40			

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-317366	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日	平成3年(1991)11月6日	(72)発明者	藤井 史朗 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
		(72)発明者	平 武敏 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
		(74)代理人	弁理士 椎名 彊 (外1名)

(54)【発明の名称】 外観、耐経時黒変性、耐食性に優れる溶融Zn-A1めっき鋼板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は外観、耐経時黒変性、加工性に優れる溶融Zn-A1めっき鋼板及びその製造方法を提供する。

【構成】 連続式溶融Znめっきラインにおいて被めっき鋼板をめっき浴組成Al:3~10重量%、Ti:0.01~1重量%、残部Znからなり、かつめっき浴温度が410~470℃のめっき浴を用いてめっきした後、該めっき鋼板を冷却する際、板温が400℃から380℃に低下する間で冷却速度を15~100℃/秒とすることにより外観、耐経時黒変性、加工性に優れる溶融Zn-A1めっき鋼板が製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連続式溶融 Zn めっきラインにおいて被めっき鋼板をめっき浴組成 Al : 3~10 重量%、Ti : 0.01~1 重量%、残部 Zn 及び不可避免の不純物からなり、かつめっき浴温度が 410~470℃のめっき浴を用いてめっきした後、該めっき鋼板を冷却する際、板温が 400℃から 380℃に低下する間で冷却速度を 15~100℃/秒とすることを特徴とする外観、耐経時黒変性、耐食性に優れた溶融 Zn-Al めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主として建材及び家電用途で使用される外観、耐経時黒変性、耐食性に優れた溶融 Zn-Al めっき鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 溶融 Zn-Al めっき鋼板は、溶融 Zn めっき鋼板に比較して裸耐食性、塗装後耐食性が優れていることから、最近主として建材、家電用途での使用量が增加している。しかしながら、溶融 Zn-Al めっき鋼板は亀甲模様と称する外観不良の問題及び高温、高湿度環境化にさらされると表面が黒変する経時黒変の問題がありその改善が必要である。また、耐食性についても更に向上の要求がある。これらの課題に対し、例えば特公昭 63-11420 号公報にて Zn-Al 合金に Ti または Zr の 1 種または 2 種、Mn、Ni、Co または Fe の 1 種または 2 種、TiAl<sub>3</sub> または ZrAl<sub>3</sub> の 1 種または 2 種を添加した合金を用いた耐食性に優れためっき鋼板を製造する技術、特開平 2-274851 号公報にて、同じく Zn-Al 合金に Ti、B 及び Si、Mg、Mn または Cu の 1 種または 2 種を添加した合金を用いた耐食性に優れためっき鋼板を製造する技術が開示されている。

【0003】 しかし、これらの技術は耐食性向上効果は得られるものの、外観及び耐経時黒変性については性能改善が得られなかった。また、めっき浴に多種類の元素を添加する方法は、実操業において浴成分の管理が困難である問題を生じた。また、耐経時黒変性改善については、溶融めっき後鋼板表面を Co、Ni 等の金属を電気めっきもしくは置換めっきにて析出させる方法等が適用されている。しかし、この方法は Zn に対して電位的に貴である金属をめっき表面に析出させるため耐食性の低下の原因となる、また溶融めっき後に処理する必要があるため製造コストが増加する等の問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べた、従来技術を用いることで耐食性、耐経時黒変性を個々に改善することが可能であるが、外観、耐経時黒変性及び耐食性を共に改善させることはできなかった。また、これら従来

技術を組み合わせる方法を用いた場合、製造コストが大幅に増加する問題が生じた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は外観、耐経時黒変性及び耐食性に優れた溶融 Zn-Al めっき鋼板の製造方法として以下の解決手段を見いだした。連続式溶融 Zn めっきラインにおいて被めっき鋼板をめっき浴組成 Al : 3~10 重量%、Ti : 0.01~1 重量%、残部 Zn 及び不可避免の不純物からなり、かつめっき浴温度が 410~470℃のめっき浴を用いてめっきした後、該めっき鋼板を冷却する際、板温が 400℃から 380℃に低下する間で冷却速度を 15~100℃/秒とすることを特徴とする外観、耐経時黒変性、耐食性に優れた溶融 Zn-Al めっき鋼板の製造方法。

## 【0006】

【作用】 めっき浴組成において Al 3~10 重量%、Ti 0.01~1 重量%、残部 Zn を用いる。Al は、Zn と共晶組織を形成し優れた耐食性を発揮する。この効果を得るためには Al 3~10 重量%とする。Al が 3 重量%未満では共晶組織形成による耐食性向上作用が得られなくなる。また 10 重量%超ではめっき層の硬度が増し鋼板を折り曲げて使用する部位ではめっきが剥がれる等の問題を生じやすくなる。Ti は、めっき層の表面に Ti 酸化皮膜層形成による耐食性向上及び耐経時黒変性の改善効果が得られる。また、めっき層のスパンゲルを微細化する作用を有することから、スパンゲル粗大化に起因して生じる亀甲模様を低減させめっき表面外観を改善する効果が得られる。この効果を得るためには Ti 0.01~1 重量%とする。Ti 0.01 重量%未満では上記効果が得られず、また 1 重量%超では、めっき浴の粘性が増大しめっき付着量制御が困難となる問題が生じる。めっき浴温度は 410~470℃にて行なう。410℃未満では、めっきワイピング時にさざ波模様状の外観不良が生じめっき表面の平滑性が失われる。470℃超ではめっき層と素地鋼板界面に Fe-Al 系の合金層が発達し、めっき層の加工性が低下する問題を生じる。

【0007】 めっき後、めっき鋼板を冷却する際 400℃から 380℃に移行する間で冷却速度を 15~100℃/秒とする。すなわち、本発明の浴組成で得られためっき層は凝固する際、400℃付近で初晶 β-Zn 相もしくは α-Al リッチ相が析出して凝固が開始し、380℃付近で Zn-Al-Ti の 3 元共晶温度となり凝固が終了する。このめっき層の凝固開始から終了迄の間の冷却速度を 15~100℃/秒とすることで前述しためっき層のスパンゲルを微細化することによりめっき表面外観を改善する効果と、初晶 β-Zn 相もしくは α-Al リッチ相の析出サイズを微細化することによる耐食性の向上効果が得られる。冷却速度 15℃/秒未満では上記効果が得られず、また 100℃/秒超では鋼板の形状

崩れ等の問題が生じる。冷却速度をこの範囲に制御する方法としては、めっきワイピング部の後に例えばガス吹付け式強制冷却装置またはミストスプレーまたはフォグ式強制冷却装置を用いることができる。

【0008】

【実施例】次に、実施例を説明する。ゼンジマー方式連続溶融亜鉛めっきラインにて、板厚0.4mmのAl-Killed鋼板を表1に示すめっき浴及び冷却条件にて通板し、溶融Zn-Alめっき鋼板を製造した。得られためっき鋼板の表面外観、耐経時黒変性及び耐食性を下記に示す方法で評価した結果を同じく表1に示す。本発明例1～4はめっき浴のAl組成の影響、本発明例5、6はTi組成の影響、本発明例7、8はめっき浴温\*

\*度の影響、本発明例9、10はめっき後の冷却速度の影響を調べたものでいづれも表面外観、耐経時黒変性及び耐食性が良好である。実施例に対し比較例1はTiが添加されていない場合で、表面外観、耐経時黒変性及び耐食性がやや劣る。比較例2はAl組成が低い場合で、耐食性が著しく低下する。比較例3はめっき後に急冷しなかった場合で表面外観が劣る。比較例4、5は現在市販されているZn-Al系の溶融めっき鋼板を評価したもので、比較例4は耐経時黒変性が著しく劣り、比較例5は表面外観及び耐食性が劣る。

【0009】

【表1】

表 1

	記号	めっき浴組成(重量%)			浴温度(℃)	めっき後冷却速度(℃/秒)	表面外観	耐経時黒変性	耐食性
		Al	Ti	Zn					
本発明例	1	5	0.05	残	440	20	○	○	5
	2	3	0.05	残	440	20	○	○	4
	3	6	0.05	残	440	20	○	○	5
	4	9.8	0.05	残	440	20	○	○	5
	5	5	0.01	残	440	20	○	○	4
	6	5	0.8	残	440	20	○	○	5
	7	5	0.05	残	410	20	○	○	5
	8	5	0.05	残	470	20	○	○	5
	9	5	0.05	残	440	15	○	○	5
	10	5	0.05	残	440	95	○	○	5
比較例	1	5	0	残	440	20	×	△	3
	2	0.2	0.05	残	440	20	○	○	2
	3	5	0.05	残	440	5	△	○	4
	4	Zn-5%Al-0.1%Mg			440	20	△	×	4
	5	Zn-5%Al-0.1%M.M. *1			440	20	×	△	3

注) \*1 M.M.: ミッシュメタル(La, Ce)

【0010】表面外観評価方法  
目視観察により下記基準で評価した。

○: 亀甲模様なし。

△: 亀甲模様わずかに認められる。

×: 亀甲模様が目立つ。

耐経時黒変性評価方法

サンプル表面にクロメート処理を施した後、温度50

℃、RH95%の恒温恒湿槽にて梱包スタック試験を14日間行ない、試験前後の鋼板表面の明度の変化量(ΔL値)を測定し下記基準で評価した。

〔使用測定機器: スガ試験機(株)製 カラーコンピューター Model SM-4〕

○: 3未満

△: 3以上 10未満

(4)

特開平 5-125515

5

6

×: 10以上

耐食性

JIS・Z 2371にもとづく塩水噴霧試験を3日間行ない、腐食生成物をクロム酸を用いて洗浄除去し試験前後のめっき腐食減量 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ ) を重量法にて測定し、下記基準で評点付けした。

5:  $5 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日未満}$

4:  $5 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日以上}$   $10 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日未満}$

3:  $1.0 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日以上}$   $20 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日未満}$

2:  $20 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日以上}$   $40 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日未満}$

1:  $40 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{日以上}$

【0011】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明を用いることにより溶融Zn-Alめっき鋼板の外観、耐経時黒変性及び耐食性の大幅な性能改善が得られ、建材及び家電を中心とした溶融Zn-Alめっき鋼板の用途を拡大し、工業的に大きな効果を奏するものである。